

**CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS AND MANUFACTURE THEREOF****Publication number:** JP9122492 (A)**Also published as:****Publication date:** 1997-05-13 JP3246295 (B2)**Inventor(s):** YAMAMOTO SHINJI**Applicant(s):** NISSAN MOTOR**Classification:**

- **international:** *B01D53/86; B01D53/94; B01J23/60; B01J23/89; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/54; B01J23/89; (IPC1-7): B01J23/89; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/60*

- **European:**

**Application number:** JP19950288739 19951107**Priority number(s):** JP19950288739 19951107**Abstract of JP 9122492 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a catalyst with an enhanced low temperature activity and a superb catalytic activity even under a changing total exhaust gas composition atmosphere of an automobile and a method for manufacturing this catalyst. **SOLUTION:** In a monolithic catalyst with a catalytic component carrier layer, the catalytic component contains at least, platinum and metal aluminate powder, which contains at least, one type of substance selected from a group of cobalt, nickel and zinc.; In addition, an alumina composite oxide is obtained by adding an aqueous solution of at least, the selected one of aqueous ammonia, ammonium carbonate, ammonium hydrogen carbonate, ammonium sulfate and ammonium hydrogen sulfate to an aqueous solution of each of water soluble salts of at least, one type of element selected from a group of cobalt, nickel and zinc, and aluminum, or a mixture of these salts dispersed in water, then removing moisture after adjustment of the pH value of the aqueous solution to the range of 7.0-9.0, and drying and baking the dehydrated material. Finally, the catalytic component containing at least, rhodium and alumina is added to the monolithic catalyst with the catalytic component carrier layer.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-122492

(43)公開日 平成9年(1997)5月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 23/89	ZAB		B 01 J 23/89	ZABA
B 01 D 53/86	ZAB		23/60	ZABA
53/94			B 01 D 53/36	ZABA
B 01 J 23/60	ZAB			104A

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全15頁)

(21)出願番号	特願平7-288739	(71)出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22)出願日	平成7年(1995)11月7日	(72)発明者	山本 伸司 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(74)代理人	弁理士 杉村 晓秀 (外7名)

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来の触媒よりも低温活性が向上し、自動車の変化する全排気ガス組成雰囲気下においても優れた触媒活性を有する排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 触媒成分担持層を有する一体構造型触媒において、触媒成分として少なくとも白金と、金属アルミニート粉末を含み、該金属アルミニート粉末が、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種を含有する。また、アルミナ系複合酸化物は、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種とアルミニウムの各水溶性塩を水に溶解または分散させた後、アンモニア水、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の水溶液を加え、溶液のpHを7.0~9.0の範囲になるように調整した後、水分を除去して乾燥し、次いで焼成して得る。さらに、上記触媒成分担持層を有する一体構造型触媒に、少なくともロジウムと、アルミナを含む触媒成分を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒成分担持層を有する一体構造型触媒において、触媒成分として少なくとも白金と金属アルミニート粉末とを含み、該金属アルミニート粉末が、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 請求項1記載の排気ガス浄化用触媒において、金属アルミニート粉末が、次の一般式；



(式中、Xは、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の元素であり、a、b及びcは、各元素の原子比率を表し、b = 2.0の時、a = 0.1～0.8であり、cは上記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である)で表されるアルミナ系複合酸化物であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 請求項1または2記載の排気ガス浄化用触媒に、更にランタン、ネオジウム及びジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1～40モル%、セリウムを60～98モル%含むセリウム酸化物が含有されることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 請求項1～3いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒に、更にアルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有されることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 請求項1～4いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒に、更に少なくともロジウムとアルミニナ粉末を含有させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 請求項5記載の排気ガス浄化用触媒において、ロジウムを担持させるアルミニナ粉末が、ジルコニウムを金属換算で0.5～10モル%含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 請求項5または6記載の排気ガス浄化用触媒に、更にランタン、ネオジウム及びセリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1～40モル%、ジルコニウムを60～98モル%含むジルコニウム酸化物が含有されることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項8】 請求項5～7記載の排気ガス浄化用触媒において、ロジウム量が、触媒中の白金量に対して、Pt/Rh = 1/1～50/1の比率であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項9】 請求項1～8いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を製造するにあたり、金属アルミニートは、コバルト、ニッケル及び亜鉛のうち少なくとも一種とアルミニウムの各水溶性塩を水に溶解または分散させた後、アンモニア水、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウム

からなる群より選ばれた少なくとも一種の水溶液を加え、溶液のpHを7.0～9.0の範囲になるように調整した後、水分を除去して乾燥し、次いで焼成して得ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関し、特に自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素(以下、「HC」と称す)、一酸化炭素(以下、「CO」と称す)、および窒素酸化物(以下、「NOx」と称す)の浄化性能に優れる排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の自動車用排気ガス浄化用触媒は、酸素不足雰囲気(以下、「リッチ」と称す)下や酸素過剰雰囲気(以下、「リーン」と称す)下における排気ガスの浄化作用が十分でないため排気ガス中のHC、CO及びNOxを効率良く浄化するには、触媒層入り口の排気ガス組成を理論空燃比(以下、「stoi」と称す)付近に制御しなければならなかったり、また、触媒の劣化抑制、耐久性向上を図るために、種々の助触媒を添加したり、触媒の性能劣化を見込んで、貴金属を多量に使用しなければならない。従って、幅広い排気ガス組成雰囲気下でも高い浄化性能を有し、しかも耐久性に優れた排気ガス浄化用触媒が期待されている。

【0003】かかる排気ガス浄化用触媒としては、例えば、特公昭58-20307号、特願平5-305236号公報および特開平6-378号公報に開示されているものがある。特公昭58-20307号公報に記載された排気ガス浄化用触媒は、白金、ロジウム及びセリウムからなる組成物を耐火性担体に担持させたものであり、具体的にはアルミニナや酸化セリウムなどに白金、パラジウム及びロジウムなどの白金族元素を担持させ、これをモノリス担体にコーティングした構造のものである。

【0004】また特開平5-305236号公報には、貴金属を含有しないヘキサアルミニートを白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属担持アルミニナに混成分散させた排気ガス浄化用触媒が開示されており、具体的には一定の組成を有するヘキサアルミニート組成物と白金、ロジウム及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属を担持したアルミニナを一定の重量比で混成したものである。

【0005】また特開平6-378号公報には、活性アルミニナと酸化セリウムに、触媒成分として白金とパラジウムの少なくとも一種と、塩基性元素であるカリウム、セシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物が担持された排気ガス浄化用触媒が提案されている。換言すれば、当該触媒は、白金族元素、活性アルミニナ、酸化セリウム等の

従来から触媒成分として使用されているものに加えて、塩基性元素であるカリウム化合物、セシウム化合物、ストロンチウム化合物及びバリウム化合物のうち少なくとも一種を組み合わせて成るものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記公報中に記載された従来の触媒では、貴金属を多量に使用しているにもかかわらず、排気ガスの浄化作用や耐熱性及び耐久性が十分でなく、特に、リッチ及びリーンに変動する排気ガス組成雰囲気に触媒が高温で長時間さらされると浄化能力が著しく低下し、低温活性が悪化するという問題点があった。

【0007】このことは貴金属種及びこれらの貴金属種の酸化物は高温下における熱安定性に欠け、容易にメタル化し、例えばアルミナのような他の酸化物と反応して不活性な化合物を形成し易いためと考えられる。特に、白金やロジウムの場合には、アルミナとの反応性が高いため、上記影響が顕著に現れ、従って浄化性能が低下する問題点があった。

【0008】更に、貴金属種がメタル化するような高温下では、アルミナ基材自体の熱安定性も十分でなく、アルミナは相変化をおこして貴金属種との不活性化反応が促進されるため、種々の添加物によるアルミナの熱安定性・構造安定性の改良を図っている。しかし、白金やロジウムは、排気ガス組成がリッチ～リーンに変動する間に頻繁にメタル化を繰り返すため、貴金属種の不活性化を抑制することは難しく、耐久性や触媒活性が大きく低下するという欠点があった。

【0009】従って、本発明の目的は、従来の触媒よりも高温耐久性に優れ、しかも幅広い排気ガス組成雰囲気下においても高い触媒性能を有する排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、触媒成分担持層中に白金と遷移金属元素を一定の組成比率で含むアルミナ系複合酸化物を含有させることにより、白金の耐久性や触媒活性が著しく向上することを見い出し、高温耐久性に優れ、幅広い排気ガス組成雰囲気において高い触媒性能を有する排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供することに成功した。

【0011】本発明に係る請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、触媒成分担持層を有する一体構造型触媒において、触媒成分として少なくとも白金と金属アルミネート粉末とを含み、該金属アルミネート粉末はコバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする。

【0012】更に、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒の高温下での熱安定性及び比表面積を高めるために、請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、金属アルミネート粉末が、次の一般式：



(式中、Xは、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の元素であり、a、b及びcは、各元素の原子比率を表し、b = 2.0の時、a = 0.1～0.8であり、cは上記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である)で表されるアルミナ系複合酸化物であることを特徴とする。

【0013】更に、請求項1または2記載の排気ガス浄化用触媒のリッチ雰囲気下における触媒活性を更に向上させるために、請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、更にランタン、ネオジウム及びジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1～40モル%、セリウムを60～98モル%含むセリウム酸化物が含有されることを特徴とする。

【0014】更に、請求項1～3いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒のリッチ雰囲気下における触媒活性を更に高めるために、請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、更にアルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有されることを特徴とする。

【0015】また、請求項1～4いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒の触媒活性を更に向上させるために、請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、更に少なくともロジウムとアルミナ粉末を含有させることを特徴とする。

【0016】更に、請求項5記載の排気ガス浄化用触媒の耐久性及び触媒性能を向上させるために、請求項6記載の排気ガス浄化用触媒は、ロジウムを担持させるアルミナ粉末が、ジルコニウムを金属換算で0.5～10モル%含むことを特徴とする。

【0017】更に、請求項5又は6記載の排気ガス浄化用触媒のリッチ雰囲気下での触媒活性を向上させるために、請求項7記載の排気ガス浄化用触媒は、更にランタン、ネオジウム及びセリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種を金属換算で1～40モル%、ジルコニウムを60～98モル%含むジルコニウム酸化物が含有されることを特徴とする。

【0018】更に、請求項5～7いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒のロジウム添加効果を効率良く発現させるために、請求項8記載の排気ガス浄化用触媒は、ロジウム量が、触媒中の白金量に対して、Pt/Rh = 1/1～50/1の比率であることを特徴とする。

【0019】本発明の排気ガス浄化用触媒の触媒成分担持層中の貴金属としては、少なくとも白金が含有される。当該白金の含有量は、触媒1L容量中0.1～5gである。0.1g未満では低温活性が十分に発現せず、逆に5gを越えると白金の分散性が悪くなり、触媒活性向上効果は顕著に上がらず、経済的にも有効でない。

【0020】前記白金が担持される基材としては、白金の分散性を高め、白金の触媒性能を向上させるため、金

属アルミニート、特にアルミナ系複合酸化物が適切である。また、高温下における白金の耐久性やリーン雰囲気下における白金の浄化性能を高めるために、上記金属アルミニートには、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種が含有される。かかる金属アルミニートの使用量は、触媒1Lあたり10~200gである。10g未満だと十分な貴金属の分散性が得られず、200gより多く使用すると触媒性能の低下が見られる。

【0021】金属アルミニート粉末に白金を担持することにより、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種を含有するアルミナ系複合酸化物と白金が密に接し、アルミナ系複合酸化物中の格子酸素や表面の吸着酸素が白金へ供給され易くなるため白金のメタル化が抑制され、また、白金を介して移動・放出され易くなり低温活性や酸素不足雰囲気での触媒の浄化性能を向上させることができる。

【0022】また、請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1記載の排気ガス浄化用触媒中の触媒成分中の金属アルミニートの組成が、上記式中、 $b = 2.0$ のとき、 $a = 0.1 \sim 0.8$ のものである。 $a = 0.1$ 未満では、アルミナ系複合酸化物に添加しているCe, Ni及びZnからなる群より選ばれる遷移金属元素の作用が小さく、十分な改良効果が得られずアルミナ( $Al_2O_3$ )と変わらない。また、 $a = 0.8$ を越えるとBET比表面積や熱安定性等のアルミナ系複合酸化物の物性が低下するため、貴金属の分散性が悪くなり、初期において十分な性能が得られなかつたり、耐久中に貴金属のシンタリングを促進し、逆に耐久後の性能が悪化する。

【0023】アルミナの代わり特定の組成比のアルミナ系複合酸化物とすることにより、構造安定性に優れ、長時間高温に曝されても相転移( $\alpha$ 化)が起きたり、白金やロジウムと反応し不活性化合物を生成しない。また、量論比の金属アルミニート( $[X]_1 Al_2 O_4$ )に比べ、添加した元素が結晶構造中に容易に固溶するため、表面に添加元素の酸化物が存在して白金やロジウムの触媒性能に悪影響を及ぼすこともない。さらに、量論比の金属アルミニートに比べ表面積が大きいため、貴金属の分散性にも優れ、高い浄化性能を得ることができる。

【0024】特に請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1または2記載の排気ガス浄化触媒中の触媒成分に加えて更にセリウム酸化物を含有するものである。当該セリウム酸化物は、ランタン、ネオジウム及びジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を金属換算で1~40モル%、セリウムを60~98モル%含有するものである。1~40モル%としたのは、セリウム酸化物( $CeO_2$ )にランタン、ネオジウム及びジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を添加して、 $CeO_2$ の酸素吸蔵能やBET比表面積、熱安定性を顕著に改良するためである。1モ

ル%未満では $CeO_2$ のみの場合と変わらず、上記した元素の添加効果が現れず、40モル%を越えるとこの効果が飽和もしくは逆に低下する。

【0025】当該触媒成分担持層に、ランタン、ネオジウム及びジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種を含有するセリウム酸化物粉末を含有させることにより、酸素吸蔵能の高いセリウム酸化物がリッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し、白金の酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとするため、白金の還元に起因する触媒性能の低下を抑制できる。また、触媒成分担持層中で上記アルミナ系複合酸化物と密に接することにより、アルミナ系複合酸化物の還元に起因する触媒性能の低下も抑制できる。

【0026】また、請求項4記載の排気ガス浄化用触媒において、使用されるアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属には、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが含まれる。その含有量は触媒1L中1~30gである。1g未満では、炭化水素類の吸着被毒を抑制することができず、30gを越えても有為な增量効果が得られず逆に性能を低下させる。

【0027】上記白金、アルミナ系複合酸化物粉末、更に必要に応じてセリウム酸化物粉末と共にアルカリ金属及びアルカリ土類金属とが密に接することにより浄化性能向上効果が得られる。リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属及びマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属は、炭化水素の吸着被毒緩和作用を有し、低温域及び還元雰囲気での活性をさらに向上させることができる。

【0028】また、請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、触媒成分担持層に、少なくともロジウムとアルミナ粉末を含有させることができ、ロジウムの含有量は、触媒1L容量中0.001~1gである。0.001g未満ではロジウムによる低温活性改良効果が十分に発現せず、逆に1gを越えるとロジウムの分散性が悪くなり、触媒活性向上効果は顕著上がらず、有効ではない。更に、白金とロジウムの相乗作用を効率よく発現させるために、請求項8記載の排気ガス浄化用触媒は、白金とロジウムの組成比率を $Pt/Rh = 1/1 \sim 50/1$ の範囲にする。 $Pt/Rh$ 比が1/1より小さいと、 $Rh$ の添加効果が飽和し顕著な性能改良が認められず、逆に $Pt/Rh$ 比が50/1よりも大きいと、 $Rh$ の添加効果を十分に得られない。

【0029】前記ロジウムが担持される基材としては、ロジウムの分散性を高め、触媒性能を向上させるため、ジルコニウムを含有するアルミナが適切である。特に、高温下でロジウムがアルミナへ固溶するのを抑制し、耐久性及び触媒性能を高めるために、上記アルミナには、ジルコニウムが含有される。かかるアルミナ粉末の使用量は、触媒1Lあたり1~100gである。1g未満だ

と十分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用すると触媒性能の低下が見られる。

【0030】また、請求項6記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項5記載の排気ガス浄化用触媒中の触媒成分中のアルミナ粉末が、ジルコニウムを金属換算で0.5～1.0モル%含むものである。ジルコニウムが0.5モル%未満では、アルミナに添加しているジルコニウムの量が少なく十分な改良効果が得られずアルミナ(A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と変わらない。また、ジルコニウムが1.0モル%を越えるとBET比表面積や熱安定性等のアルミナの物性が低下するため、貴金属の分散性が悪くなり、初期において十分な性能が得られなかつたり、耐久中に貴金属のシンタリングを促進し、逆に耐久後の性能が悪化する。

【0031】特に請求項7記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項5または6記載の排気ガス浄化用触媒中の触媒成分に加えて更にジルコニウム酸化物を含有するものである。当該ジルコニウム酸化物は、ランタン、ネオジウム及びセリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を金属換算で1～4.0モル%、ジルコニウムを6.0～9.8モル%含有するものである。1～4.0モル%としたのは、ジルコニウム酸化物(ZrO<sub>2</sub>)にランタン、ネオジウム及びセリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を添加して、ZrO<sub>2</sub>の酸素放出能やBET比表面積、熱安定性を顕著に改良するためである。1モル%未満ではZrO<sub>2</sub>のみの場合と変わらず、上記した元素の添加効果が現れず、4.0モル%を越えるとこの効果が飽和もしくは逆に低下する。

【0032】本発明の排気ガス浄化用触媒を製造するにあたり、アルミナ系複合酸化物は、コバルト、ニッケル及び亜鉛のうち少なくとも一種とアルミニウムの各水溶性塩を水に溶解または分散させた後、アンモニア水、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の水溶液を加え、溶液のpHを7.0～9.0の範囲になるように調整した後、水分を除去して乾燥し、次いで焼成して得ることを特徴とする。

【0033】即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒を製造するに際しては、コバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも一種以上の成分とアルミニウムを含む触媒原料を純粹に加えて攪拌する。この際、各触媒原料を同時にまたは別個に溶解した液を加えても良い。次いで、この触媒原料を加えた混合溶液にアンモニア水、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物の水溶液を徐々に添加し、溶液のpHを7.0～9.0の範囲になるように調整した後、水分を除去し、残留物を熱処理してアルミナ系複合酸化物を得、これに白金を含浸担持しさらに熱処理する。

【0034】本発明の排気ガス浄化用触媒の製造に用い

るコバルト、ニッケル及び亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一種とアルミニウムとを含有したアルミナ系複合酸化物は、前記各元素の硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩、ハロゲン化物及び酸化物を任意に組み合わせて使用することができるが、特に水溶性塩を使用することがHC及びNO<sub>x</sub>に対する触媒性能を向上させる点から好ましい。

【0035】前記アルミナ系複合酸化物の調製方法としては特別な方法に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の蒸発乾固法、沈殿法、含浸法等の種々の方法の中から適宜選択して使用することができるが、上記各元素の塩を水に溶解または分散させた後、特にアンモニア水、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硫酸アンモニウム及び硫酸水素アンモニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物の水溶液を沈殿剤として加える沈殿法を用いることが、触媒の表面積を十分に確保し、担持金属を均一に分散できるため好ましい。

【0036】特定組成比の金属アルミネートを沈殿法により製造することで、金属元素の単独酸化物や含浸法で調製したアルミナ系複合酸化物と比べて、白金の浄化性能向上効果や、熱安定性及び還元劣化の抑制等の耐久性が十分に得られ、また、白金を高分散担持するための十分な比表面積が確保できる。

【0037】沈殿法で得られたアルミナ系複合酸化物が有する微細な細孔構造と大きな比表面積及び金属アルミネート相の均一な分散状態が、低温における触媒活性の発現や不活性な白金化合物の生成を抑制するために重要な役割を果たしている。これに対し、上記沈殿法を用いずに、例えば含浸法を用いてアルミナに遷移金属成分を担持させて得たアルミナ系複合酸化物は、沈殿法で得たアルミナ系複合酸化物に比して微細な細孔構造に欠けるため反応に有効な表面積が小さくなり、白金との相互作用が十分に発揮されず、また、活性相が担持表面に偏在し、白金が不活性な化合物を形成するため、触媒性能や耐久後の浄化性能が低下する。前記沈殿法に用いる沈殿剤として、上記アンモニア水やアンモニウム化合物を使用すれば、洗浄が不十分でも金属元素は残留せず、またアンモニウム化合物(滴下後は、主として硝酸アンモニウム等)が残留しても後の焼成で容易に分解除去することができる。これに対し、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムなどの金属塩を使用すると、得られる沈殿物中にナトリウムなどの金属元素が残留し、これらの残留元素が触媒性能に悪影響を及ぼすので、これらを除去するための洗浄工程が必要となる。

【0038】上記沈殿法を実施するに際しては、溶液のpHを7.0～9.0の範囲に調整することにより、各種金属塩の沈殿物を形成することができる。pHが7.0より低いと各種元素が十分に沈殿物を形成せず、逆にpHが9.0より高いと沈殿した成分の一部が再溶解すること

がある。

【0039】水の除去は、例えは過法や蒸発乾固法等の公知の方法の中から適宜選択して行うことができる。本発明に用いるアルミナ系複合酸化物を得るための最初の熱処理は、特に制限されないが、例えは600～950°Cの範囲の温度で空気中及び/または空気流通下で行うことが好ましい。

【0040】前記アルミナ系複合酸化物に白金を添加する方法としては、例えは含浸法や混練法等の中から適宜選択した行うことができるが、特に含浸法を用いることが好ましい。

【0041】白金の原料化合物としては、ハロゲン化物、酢酸塩、テトラアンミンジクロライド錯体等の水溶性のものであれば任意のものが使用できる。

【0042】また、白金を担持したアルミナ系複合酸化物粉末に、セリウム酸化物粉末および/または白金を担持したセリウム酸化物粉末を加えることもできる。セリウム酸化物粉末は、ラントン、ネオジウム及びジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種を含有する。当該セリウム酸化物は、前記アルミナ系複合酸化物と同様の方法により製造できる。かかるセリウム酸化物粉末を添加することにより、還元雰囲気下において、白金の酸化状態を、排気ガス浄化に適した状態に、より有効に維持することができる。

【0043】更に、好適な排気ガス浄化用触媒を製造するにあたり使用するロジウムの原料化合物としては、硝酸塩、ハロゲン化物、酢酸塩等の水溶性のものであれば任意のものが含まれる。

【0044】また、ジルコニウムを含有するアルミナの調製方法としては特別な方法に限定されず、成分の著しく偏在を伴わない限り、公知の蒸発乾固法、沈殿法、含浸法等の種々の方法の中から適宜選択して使用することができるが、酢酸ジルコニウムを水に溶解した水溶液を使用する含浸法を用いることが、触媒の表面積を十分に確保し、担持金属を均一に分散できるため好ましい。

【0045】水の除去は、例えは蒸発乾固法等の公知の方法の中から適宜選択して行うことができる。本発明に用いるジルコニウム担持アルミナを得るための最初の熱処理は、特に制限されないが、例えは700～1000°Cの範囲の温度で空気中及び/または空気流通下で行うことが好ましい。

【0046】前記ジルコニウム担持アルミナにロジウムを添加する方法としては、例えは含浸法や混練法等の中から適宜選択して行うことができるが、特に含浸法を用いることが好ましい。

【0047】更に好ましくは、ロジウムを担持したジルコニウム含有アルミナ粉末に、ジルコニウム酸化物粉末を加えることもできる。ジルコニウム酸化物粉末は、ラントン、ネオジウム及びセリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種を含有する。当該ジルコニウム酸化物

は、前記アルミナ系複合酸化物と同様の方法により製造できる。請求項6記載の排気ガス浄化用触媒にセリウム酸化物粉末を添加した場合には、セリウム酸化物がロジウムを酸化状態に強く保持するため、逆に浄化性能が低下する。これに対して、かかるジルコニウム酸化物粉末を添加することにより、還元雰囲気下において、ロジウムの酸化状態を排気ガス浄化に適した状態に、より有効に維持することができる。

【0048】このようにして得られる本発明に係る排気ガス浄化用触媒は、無担体でも有効に使用することができるが、得られた上記貴金属担持アルミナ系複合酸化物粉末または、上記貴金属担持アルミナ系複合酸化物粉末及び前記貴金属担持酸化物粉末に、アルミナゾルを加えて湿式にて粉碎してスラリーとし、触媒担体にコートして、400～900°Cの温度で空気中および/または空気流通下で焼成して用いることが好ましい。触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えは耐火性材料からなるモノリス担体やメタル担体等が挙げられる。

【0049】ハニカム材料に付着させる触媒成分コート層の量は、触媒成分全体のトータルで、触媒1Lあたり、50～400gが好ましい。触媒成分担持層が多い程、触媒活性や触媒寿命の面からは好ましいが、コート層が厚くなりすぎると、HC、CO、NO<sub>x</sub>等の反応ガスが触媒に十分に接触できなくなり、活性に対する增量効果が飽和し、更にはガスの通過抵抗も大きくなってしまうため、コート層量は、上記触媒1Lあたり50～400gが好ましい。

【0050】前記触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用することが好ましく、ハニカム状の各種基材に触媒粉末を塗布して用いられる。このハニカム材料としては、一般にセラミックス等のセラミック質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカム材料を用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスとの接触面積が大きくなり、圧力損失も抑制できるため自動車用排気ガス浄化用触媒として用いる場合に極めて有効である。

【0051】更に好ましくは、得られた排気ガス浄化用触媒に、アルカリおよび/またはアルカリ土類金属を含浸担持させることもできる。使用できるアルカリ金属及びアルカリ土類金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群より選ばれる一種以上の元素である。

【0052】使用できるアルカリ金属及びアルカリ土類金属の化合物は、酸化物、酢酸塩、水酸化物、硝酸塩、炭酸塩等の水溶性のものである。これにより白金の近傍に塩基性元素であるアルカリ金属および/またはアルカリ

リ土類金属を分散性良く担持することが可能となる。

【0053】即ち、アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物から成る水溶液を、ウォッシュコート成分を担持した上記担体に含浸し、乾燥し、次いで空気中および／または空気流通下で200～600℃の比較的低い温度で焼成するものである。この際、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の化合物を同時に、あるいは別個に含有させても良い。これは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の原料化合物を一度低温で熱処理し酸化物形態でコート層中に含浸させると、後で高温に曝されても複合酸化物を形成し難くなるからであり、またこれらの強塩基性元素を含浸した直後に高温で熱処理することにより、アルカリ金属やアルカリ土類金属の一部が複合化し易くなることを回避させるためである。

【0054】かかる焼成温度が200℃未満だとアルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物が酸化物形態になることが十分にできず、逆に600℃を越えるとこれらの原料塩が急激に分解してしまい、担体がひび割れてしまうことがあるので好ましくない。

#### 【0055】

【実施例】本発明を次の実施例及び比較例により説明する。実施例及び比較例において特に断らない限り、部は重量部、%は重量%を示す。

#### 【0056】実施例1

硝酸ニッケル485部と硝酸アルミニウム2500部を純水5000部に溶解した後、攪拌しながら5%アンモニア水を加え、pHを8.0に調節した。この溶液を吸引沪取して得た沈殿物を150℃で24時間乾燥した後、400℃で4時間、次いで、800℃で4時間空気中で焼成し、Ni<sub>0.5</sub>Al<sub>2.0</sub>O<sub>x</sub>粉末を得た。こうして得られたNi<sub>0.5</sub>Al<sub>2.0</sub>O<sub>x</sub>粉末にジニトロジアンミン白金水溶液を含浸し、乾燥後空気中400℃で1時間焼成して、Pt担持ニッケルアルミニート粉末（粉末A）を調製した。粉末AのPt濃度は1.1%であった。別に、ランタンを1モル%（La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として2%）とジルコニウムを32モル%（ZrO<sub>2</sub>として25%）含むセリウム酸化物粉末（粉末B）を調製した。

【0057】上記Pt担持ニッケルアルミニート粉末A 627g、上記セリウム酸化物粉末B 544g、硝酸水溶液1200gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーチェライト質モノリス担体（1.3L、400セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成した。このスラリー液を付着させる作業を2度行い、コート層重量が200g/L担体の触媒を得た。白金の担持量は、33g/cf（1.18g/L）であった。

#### 【0058】実施例2

5%アンモニア水の代わりに5%炭酸アンモニウム水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

液を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0059】実施例3

5%アンモニア水の代わりに5%炭酸水素アンモニウム水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0060】実施例4

5%アンモニア水の代わりに5%硫酸アンモニウム水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0061】実施例5

5%アンモニア水の代わりに5%硫酸水素アンモニウム水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0062】実施例6

硝酸ニッケルを97部にしたNi<sub>0.1</sub>Al<sub>2.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0063】実施例7

硝酸ニッケルを679部にしたNi<sub>0.7</sub>Al<sub>2.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0064】実施例8

硝酸ニッケルの代わりに、硝酸コバルト97部と5%炭酸アンモニウム水溶液を用いて調製したCo<sub>0.1</sub>Al<sub>2.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0065】実施例9

硝酸ニッケルの代わりに、硝酸コバルト485部と5%炭酸アンモニウム水溶液を用いて調製したCo<sub>0.5</sub>Al<sub>2.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0066】実施例10

硝酸ニッケルの代わりに、硝酸亜鉛99部と硫酸アンモニウム水溶液を用いて調製したZn<sub>0.1</sub>Al<sub>2.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0067】実施例11

硝酸ニッケルの代わりに、硝酸亜鉛497部と硫酸アンモニウム水溶液を用いて調製したZn<sub>0.5</sub>Al<sub>2.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0068】実施例12

硝酸ニッケルの代わりに、硝酸ニッケル291部と硝酸コバルト97部を用いて調製したNi<sub>0.3</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>2.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0069】実施例13

硝酸ニッケルの代わりに、硝酸ニッケル291部と硝酸亜鉛99部を用いて調製したNi<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.1</sub>Al<sub>2.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

#### 【0070】実施例14

実施例1において、コート層担持コーチェライト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、空気中400℃で1時間焼成し、BaOとして3g/Lを含有さ

せて触媒を得た。

**【0071】実施例15**

酢酸バリウムの代わりに、酢酸バリウムと硝酸マグネシウムと硝酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。BaOとして1g/L、MgOとして0.5g/L、Li<sub>2</sub>Oとして0.5g/Lを含有させた。

**【0072】実施例16**

酢酸バリウムの代わりに、酢酸バリウムと硝酸カルシウムと硝酸ナトリウムを用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。BaOとして1g/L、CaOとして0.5g/L、Cs<sub>2</sub>Oとして0.5g/Lを含有させた。

**【0073】実施例17**

酢酸バリウムの代わりに、酢酸カリウムと硝酸ストロンチウムを用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。BaOとして1g/L、SrOとして0.5g/L、K<sub>2</sub>Oとして0.5g/Lを含有させた。

**【0074】実施例18**

酢酸ジルコニウム137部を純水500部に溶解した後、活性アルミナ1000部に含浸した。これを150°Cで24時間乾燥した後、400°Cで2時間、次いで、1000°Cで2時間空気中で焼成し、Zr3モル%担持アルミナ粉末（粉末C）を得た。このZr3モル%担持アルミナ粉末に硝酸ロジウム水溶液を含浸し、乾燥後空気中400°Cで2時間焼成して、Rh担持/Zr3モル%－アルミナ粉末（粉末D）を得た。粉末CのRh濃度は1.7%であった。別にランタンを1モル%（La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として2%）とセリウムを20モル%（CeO<sub>2</sub>として13%）含むジルコニウム酸化物粉末（粉末E）を得た。

**【0075】**上記Rh担持/Zr3モル%－アルミナ粉末D 307g、上記Zr3モル%－アルミナ粉末C 249g、上記ジルコニウム酸化物粉末E 444g、硝酸水溶液1200gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を実施例1で得られた触媒に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、空気中400°Cで1時間焼成した。このスラリー液を付着させる作業を2度行い、コート層重量245g/L（内層200g/L、表層45g/L）－担体の触媒を得た。ロジウムの担持量は6.7g/cf（0.24g/L）であった。

**【0076】実施例19**

実施例1の触媒の代わりに、実施例2の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0077】実施例20**

実施例1の触媒の代わりに、実施例3の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0078】実施例21**

実施例1の触媒の代わりに、実施例4の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0079】実施例22**

実施例1の触媒の代わりに、実施例5の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0080】実施例23**

実施例1の触媒の代わりに、実施例6の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0081】実施例24**

実施例1の触媒の代わりに、実施例7の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0082】実施例25**

実施例1の触媒の代わりに、実施例8の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0083】実施例26**

実施例1の触媒の代わりに、実施例9の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0084】実施例27**

実施例1の触媒の代わりに、実施例10の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0085】実施例28**

実施例1の触媒の代わりに、実施例11の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0086】実施例29**

実施例1の触媒の代わりに、実施例12の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0087】実施例30**

実施例1の触媒の代わりに、実施例13の触媒を用いた以外は、実施例18に準じてRh層を担持した触媒を得た。

**【0088】比較例1**

ニッケルアルミネート粉末の代わりに、活性アルミナ粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

**【0089】比較例2**

ランタン－ジルコニウム含有セリウム酸化物粉末（粉末B）の代わりに酸化セリウム粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

**【0090】比較例3**

5%アンモニア水を用いない以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

## 【0091】比較例4

硝酸ニッケルを970部にして得たNi<sub>1.0</sub>Al<sub>2.0</sub>O<sub>x</sub>を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。

## 【0092】比較例5

酢酸バリウムの代わりに、酢酸バリウムと硝酸カリウムを用いた以外は、実施例1と同様にして触媒を得た。BaOとして50g/L、K<sub>2</sub>Oとして20g/Lを含有させた。

## 【0093】比較例6

実施例1の触媒の代わりに比較例1の触媒を用いた以外は、実施例18と同様にして触媒を得た。

## 【0094】比較例7

ランタンーセリウム含有ジルコニウム酸化物粉末（粉末E）の代わりに、酸化セリウム粉末を用いた以外は、実

施例18と同様にして触媒を得た。

## 【0095】比較例8

実施例1の触媒の代わりに、比較例3の触媒を用いた以外は、実施例18と同様にして触媒を得た。

## 【0096】比較例9

実施例1の触媒の代わりに、比較例4の触媒を用いた以外は、実施例18と同様にして触媒を得た。

【0097】上記実施例1～30及び比較例1～9で得られた排気ガス浄化用触媒中におけるアルミネート、白金、ロジウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属の含有量（触媒組成）を表1～3に示す。

## 【0098】

## 【表1】

触媒組成表

触媒	触媒組成（アルミネート、Pt、Rh、アルカリ金属及びアルカリ土類金属）				
	アルミネート	(g/L)		アルカリ土類金属(g/L)	アルカリ金属(g/L)
Pt	Rh				
実施例1 Ni <sub>0.8</sub> Al <sub>2.0</sub> 5%アンモニア水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例2 Ni <sub>0.8</sub> Al <sub>2.0</sub> 5% 硫酸アモニウム水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例3 Ni <sub>0.8</sub> Al <sub>2.0</sub> 5% 硫酸水素アモニウム水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例4 Ni <sub>0.8</sub> Al <sub>2.0</sub> 5% 硫酸アモニウム水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例5 Ni <sub>0.8</sub> Al <sub>2.0</sub> 5% 硫酸水素アモニウム水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例6 Ni <sub>0.8</sub> Al <sub>2.0</sub> 5%アンモニア水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例7 Ni <sub>0.7</sub> Al <sub>2.0</sub> 5%アンモニア水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例8 Co <sub>0.8</sub> Al <sub>2.0</sub> 5%アンモニア水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例9 Co <sub>0.8</sub> Al <sub>2.0</sub> 5%アンモニア水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例10 Zn <sub>0.8</sub> Al <sub>2.0</sub> 5%アンモニア水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例11 Zn <sub>0.8</sub> Al <sub>2.0</sub> 5%アンモニア水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例12 Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Al <sub>2.0</sub> 5%アンモニア水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例13 Ni <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.1</sub> Al <sub>2.0</sub> 5%アンモニア水	1.18	0.0		0.0	0.0
実施例14 Ni <sub>0.8</sub> Al <sub>2.0</sub> 5%アンモニア水	1.18	0.0	BaO 3.0		0.0

## 【0099】

## 【表2】

触媒組成表

触媒	触媒組成(アルミニート、Pt、Rh、アルカリ金属及びアルカリ土類金属)			
	アルミニート (g/L)	Pt (g/L)	Rh (g/L)	アルカリ土類金属 (g/L)
実施例15 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%アノニア水	1.18	0.0		BaO 1.0 CaO 0.5 Li <sub>2</sub> O 0.5
実施例16 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%アノニア水	1.18	0.0		BaO 1.0 MgO 0.5 Cs <sub>2</sub> O 0.5
実施例17 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%アノニア水	1.18	0.0		BaO 1.0 SrO 0.5 K <sub>2</sub> O 0.5
実施例18 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%アノニア水	1.18	0.24		0.0 0.0
実施例19 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%炭酸アンモニウム水	1.18	0.24		0.0 0.0
実施例20 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%炭酸水素アンモニウム水	1.18	0.24		0.0 0.0
実施例21 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%硫酸アノニア水	1.18	0.24		0.0 0.0
実施例22 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%硫酸水素アンモニウム水	1.18	0.24		0.0 0.0
実施例23 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 以下、5%アノニア水	1.18	0.24		0.0 0.0
実施例24 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%アノニア水	1.18	0.24		0.0 0.0
実施例25 $\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%アノニア水	1.18	0.24		0.0 0.0
実施例26 $\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%アノニア水	1.18	0.24		0.0 0.0
実施例27 $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%アノニア水	1.18	0.24		0.0 0.0
実施例28 $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 5%アノニア水	1.18	0.24		0.0 0.0

【0100】

【表3】

触媒組成表

触媒	触媒組成(アルミニート、Pt、Rh、アルカリ金属及びアルカリ土類金属)			
	アルミニート (g/L)	Pt (g/L)	Rh (g/L)	アルカリ土類金属 (g/L)
実施例29 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{2.0}$ 5%アンモニア水	1.18	0.24	0.0	0.0
実施例30 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.1}\text{Al}_{2.0}$ 5%アンモニア水	1.18	0.24	0.0	0.0
比較例 1 活性アルミニナ 5%アンモニア水	1.18	0.0	0.0	0.0
比較例 2 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 酸化セリウム 5%アンモニア水	1.18	0.0	0.0	0.0
比較例 3 $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 7%モニア水使用せず	1.18	0.0	0.0	0.0
比較例 4 $\text{Ni}_{1.0}\text{Al}_{2.0}$ 5%アンモニア水	1.18	0.0	0.0	0.0
比較例 5 $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{2.0}$ 5%アンモニア水	1.18	0.0	BaO 50.0	K <sub>2</sub> O 20.0
比較例 6 内層：活性アルミニナ 表層：Zr/Ti混合 Zr <sub>0.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> 5%アンモニア水	1.18	0.24	0.0	0.0
比較例 7 内層： $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{2.0}$ 表層：酸化セリウム 5%アンモニア水	1.18	0.24	0.0	0.0
比較例 8 内層： $\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{2.0}$ アンモニア水使用せず	1.18	0.24	0.0	0.0
比較例 9 内層： $\text{Ni}_{1.0}\text{Al}_{2.0}$ 5%アンモニア水	1.18	0.24	0.0	0.0

## 【0101】試験例

前記実施例1～30及び比較例1～9で得られた排気ガス浄化用触媒について、以下の評価条件で触媒活性評価を行った。活性評価は、日産自動車(株)製4400cc

## &lt;耐久条件&gt;

エンジン排気量	4400cc
触媒入口ガス温度	750°C
耐久時間	100時間
入口ガス組成	CO 0.5±0.1% O <sub>2</sub> 0.5±0.1% HC 約1100ppm NO 1300ppm CO <sub>2</sub> 15%

cエンジンに各触媒を取り付け、下記耐久条件により耐久を行った後、下記評価条件にて活性を評価した。

## 【0102】

## 【0103】&lt;評価条件1：低温活性&gt;

エンジン排気量	2000cc
燃料	無鉛ガソリン
昇温速度	10°C/分
測定温度範囲	150°C～500°C
耐久後の各排気ガス浄化用触媒の低温活性を、各々H <sub>C</sub> 、CO及びNO <sub>x</sub> の転化率が50%になった時の温度(T50/°C)で示し、その結果を表4～6に表す。	

## 【0104】

## 【表4】

耐久後の触媒活性評価結果

触媒	転化率50%の時の温度/°C		
	T50(HC)	T50(CO)	T50(NOx)
実施例1	322	315	321
実施例2	319	311	317
実施例3	320	319	318
実施例4	321	319	319
実施例5	320	318	318
実施例6	328	322	324
実施例7	312	307	313
実施例8	325	316	326
実施例9	308	304	308
実施例10	330	328	331
実施例11	326	317	322
実施例12	324	318	323
実施例13	323	316	321
実施例14	328	324	327
実施例15	327	324	329
実施例16	328	325	328
実施例17	327	324	327
実施例18	294	290	291

【0105】

【表5】

耐久後の触媒活性評価結果

触媒	転化率50%の時の温度/°C		
	T50(HC)	T50(CO)	T50(NOx)
実施例19	295	289	292
実施例20	294	288	290
実施例21	296	290	289
実施例22	296	292	291
実施例23	295	291	290
実施例24	291	287	289
実施例25	287	282	285
実施例26	291	282	287
実施例27	289	281	288
実施例28	289	282	285
実施例29	287	280	285
実施例30	288	281	282

&lt;評価条件2: 净化性能&gt;

エンジン排気量

燃料

2000cc

無鉛ガソリン

【0106】

【表6】

耐久後の触媒活性評価結果

触媒	転化率50%の時の温度/°C		
	T50(HC)	T50(CO)	T50(NOx)
比較例1	342	341	339
比較例2	334	337	336
比較例3	338	337	339
比較例4	346	345	345
比較例5	383	377	379
比較例6	304	301	300
比較例7	315	313	315
比較例8	338	335	338
比較例9	359	351	352

【0107】

触媒入口排ガス温度  
ストイキ

400°C  
振幅±1.0A/F

リーン

中心A/F = 14.6

リッチ

振幅±1.0A/F

中心A/F = 15.0A/F

振幅±0.2A/F

中心A/F = 14.2A/F

耐久後の各排気ガス浄化用触媒の浄化性能を、ストイキ、リッチ及びリーン雰囲気における各HC、CO及びNO<sub>x</sub>の平均転化率(%) (数1~3により決定する)で示し、その結果を表7~9に表す。

【数1】

NO<sub>x</sub>転化率(%)

$$= \frac{(\text{触媒層入口NO}_x \text{濃度}) - (\text{触媒層出口NO}_x \text{濃度})}{(\text{触媒層入口NO}_x \text{濃度})} \times 100$$

【数2】

HC転化率(%)

$$= \frac{(\text{触媒層入口HC濃度}) - (\text{触媒層出口HC濃度})}{(\text{触媒層入口HC濃度})} \times 100$$

【数3】

CO転化率(%)

$$= \frac{(\text{触媒層入口CO濃度}) - (\text{触媒層出口CO濃度})}{(\text{触媒層入口CO濃度})} \times 100$$

【0108】

【表7】

耐久後の触媒活性評価結果

	リッチ転化率/%			対位転化率/%			リーン転化率/%		
	HC	CO	NO	HC	CO	NO	HC	CO	NO
実施例 1	40	39	85	93	94	90	97	98	58
実施例 2	41	39	85	93	94	91	97	98	59
実施例 3	40	38	84	92	95	91	97	98	59
実施例 4	42	39	84	92	94	90	97	98	58
実施例 5	41	39	85	93	95	91	97	98	59
実施例 6	42	38	85	92	94	91	98	98	60
実施例 7	42	37	85	93	95	90	98	97	59
実施例 8	43	37	84	92	94	91	98	98	59
実施例 9	44	39	84	93	95	90	98	98	58
実施例10	43	38	85	92	94	90	98	98	58
実施例11	43	38	85	93	95	91	97	97	59
実施例12	42	39	84	92	95	91	98	97	58
実施例13	43	38	84	93	94	91	98	98	59
実施例14	40	35	84	92	93	90	98	98	57
実施例15	41	37	85	91	92	91	98	98	58
実施例16	42	36	85	91	92	91	97	98	57

【0109】

【表8】

耐久後の触媒活性評価結果

	リチ化率/%			ストラ化率/%			リーン化率/%		
	HC	CO	NO	HC	CO	NO	HC	CO	NO
実施例17	41	36	85	90	92	91	97	97	59
実施例18	42	37	86	91	92	91	97	97	58
実施例19	43	39	97	97	98	97	97	98	70
実施例20	44	39	98	98	99	98	97	99	70
実施例21	45	41	99	99	99	98	98	99	69
実施例22	45	40	98	98	99	98	97	98	70
実施例23	44	39	99	99	99	97	98	99	69
実施例24	45	40	99	99	99	99	97	99	69
実施例25	45	41	98	98	99	98	98	99	68
実施例26	45	40	97	99	98	98	98	98	68
実施例27	44	38	97	98	99	99	97	99	69
実施例28	44	39	98	99	99	99	98	99	68
実施例29	45	39	98	99	99	98	98	99	70
実施例30	44	38	99	99	99	98	98	99	71

【0110】

【表9】  
耐久後の触媒活性評価結果

	リチ化率/%			ストラ化率/%			リーン化率/%		
	HC	CO	NO	HC	CO	NO	HC	CO	NO
比較例 1	30	30	83	90	91	88	95	98	43
比較例 2	30	29	75	89	89	86	92	93	31
比較例 3	20	20	53	76	75	68	81	85	30
比較例 4	23	25	55	71	72	59	78	81	29
比較例 5	20	26	51	71	71	58	70	71	39
比較例 6	42	33	96	96	97	96	98	99	65
比較例 7	52	41	96	97	97	96	98	98	65
比較例 8	32	26	87	90	90	88	91	94	35
比較例 9	28	27	68	85	86	80	87	88	24

比較例に比べて実施例は、触媒活性が高く、後述する本発明の効果を確認することができた。

【0111】

【発明の効果】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、低温活性に優れ、酸素不足雰囲気及び酸素過剰雰囲気等における排気ガス浄化性能を向上することができる。

【0112】請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に高温での構造安定性を向上させることができる。

【0113】請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、触媒成分の還元に起因する触媒性能の

低下を抑制できる。

【0114】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、耐久性に優れ、比表面積が大きく、低温活性及び変化する全排気ガス組成雰囲気にわたり優れた触媒活性を有する排気ガス浄化用触媒を製造することができる。

【0115】請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に高温耐久性及び触媒活性を向上させることができる。

【0116】請求項6記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、触媒成分中、ロジウムのアルミナへの

固溶を抑制して、更に低温域及び還元雰囲気での触媒活性を向上させることができる。

【0117】請求項7記載の排気ガス浄化用触媒は、ロジウムの酸化状態を排気ガスの浄化に適したものに維持でき、変化する全排気ガス組成雰囲気にわたり優れた触媒活性を有する。

【0118】請求項8記載の排気ガス浄化用触媒は、白金とロジウムの相乗作用を効率良く発現できるため、貴

金属量が少なくとも高温耐久性や低温活性及び変化する全排気ガス組成雰囲気にわたり優れた触媒活性を有する。

【0119】請求項9記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、触媒成分中、白金のシンタリングを抑制して、低温域及び還元雰囲気での触媒活性を向上させることができる排気ガス浄化用触媒を経済的かつ効率良く得ることができる。